Docket No.: NEDER23.001CP1

Customer No.: 20,995

OT 20 2000 W

TRANSMITTAL

Applicant

Sprey et al.

App. No.

09/771,673

Filed

January 29, 2001

For

METHOD AND

INSTALLATION FOR

ETCHING A SUBSTRATE

Examiner

: Sylvia MacArthur

Art Unit

1763

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence and all marked attachments are being deposited with the United States Postal Service as first-class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on

. 16, 200

(Date)

Adeel S. Akhtar, Reg. No. 41,394

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Transmitted herewith for filing in the above-identified application are the following enclosures:

- (X) SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT.
- (X) Certified Copy of NL 100.9767
- (X) Return prepaid postcard.
- (X) Please charge any additional fees, including any fees for additional extension of time, or credit overpayment to Deposit Account No. 11-1410.

Adeel S. Akhtar

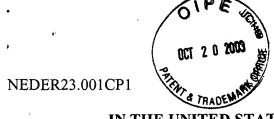
Registration No. 41,394

Attorney of Record

Customer No. 20,995

(415) 954-4114

W:\DOCS\ZYW\ZYW-2303.DOC 100703



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant

Sprey et al.

App. No.

: 09/771,673

Filed

January 29, 2001

For

METHOD AND INSTALLATION

FOR ETCHING A SUBSTRATE

Examiner

Sylvia MacArthur

Art Unit

1763

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence and all marked attachments are being deposited with the United States Postal Service as first-class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on

),t. 16,2003

an appropriate

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

This application claims priority to International Application No. PCT/NL99/00487, filed July 29, 1999 and now abandoned, which claims priority to Dutch Application No. NL 1009767. Applicants hereby submit a certified copy of Dutch Application No. NL 1009767.

Please charge any additional fees, including any fees for additional extension of time, or credit overpayment to Deposit Account No. 11-1410.

Respectfully submitted,

KNOBBE, MARTENS, OLSON & BEAR, LLP

Dated: October 16,2003

By:

Adeel S. Akhtar Registration No. 41,394

Attorney of Record

Customer No. 20,995

(415) 954-4114

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN





Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 29 juli 1998 onder nummer 1009767, ten name van:

ASM International N.V.

te Bilthoven

een aanvrage om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze en inrichting voor het etsen van een substraat", en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 24 september 2003

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom, voor deze,

Mw. I.W. Scheevelenbos-de Reus

B. v. d. I.E. 0-09767

<u>Uittreksel</u>

Werkwijze voor het etsen van een substraat waarbij dit substraat na het plaatsen in een etskamer behandeld wordt door een mengsel van HF en azijnzuur. Eerst wordt azijnzuur in de kamer ingebracht gevolgd door het waterstoffluoride. Waterstoffluoride wordt ingebracht via een tussenstap gedurende welke het waterstoffluoride in een hulpkamer opgeslagen wordt. Daardoor wordt terugstroming van een corrosief mengsel bestaande uit waterstoffluoride en azijnzuur in het buizenstelsel voor waterstoffluoride voorkomen en daarmee de levensduur van het betreffende leidingstelsel aanzienlijk verlengd en metaal contaminatie op later behandelde substraten voorkomen.

1009767

B. v. d. I.E.

Werkwijze en inrichting voor het etsen van een substraat.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze 5 voor het etsen van een substraat, omvattende het in een etskamer plaatsen van dat substraat, het in die etskamer inbrengen van een eerste reactant of katalysator afkomstig uit een eerste bron, het inbrengen van een tweede reactant of katalysator afkomstig uit een tweede bron, het na het etsen spoelen van die etskamer en verwijderen van dat substraat.

Een dergelijke werkwijze is in de stand der techniek algemeen bekend. Voor het etsen van siliciumdioxide van het oppervlak van halfgeleidersubstraten wordt een dergelijk substraat geplaatst in een met kunststof beklede roestvast stalen etskamer en vervolgens eventueel onder verlaagde druk behandeld door een corrosief mengsel van azijnzuur, water of methanol (bij voorkeur 100%) en waterstoffluoride. Eerst wordt de kamer gevuld met de benodigde hoeveelheid azijnzuur waarbij daarna de benodigde hoeveelheid waterstoffluoride ingebracht wordt. De verschillende bronnen of toevoeren van water-20 stoffluoride en azijnzuur zijn elk met kleppen afsluitbaar. Het leidingsysteem bestaat hetzij uit roestvast staal hetzij uit kunststof, zoals Perfluoralkoxy (PFA).

Hoewel een dergelijke werkwijze uitstekende etsresultaten oplevert, bestaat het probleem dat bij het openen van de waterstoffluoride-afsluiter enerzijds waterstoffluoride in de etskamer stroomt, maar onvermijdelijk wat azijnzuur langs die afsluiter terugdiffundeert in het leidingstelsel voor HF. Een dergelijke hoeveelheid blijkt in praktijk zeer klein te zijn en geen nadelige invloed op de etssnelheid te hebben, maar wel is gebleken dat het achterliggende roestvrijstalen leidingstelsel tot aan de bron HF daardoor aangetast wordt en dat dit bij volgende etsen ongewenste metaalcontaminaten op het halfgeleidersubstraat tot gevolg kan hebben.

Dit betekent dat het soms noodzakelijk is een dergelijk leidingstelsel te vervangen en dat het in ieder geval noodzakelijk is een dergelijk leidingstelsel aan een regelmatige controle te onderwerpen.

Beide handelingen belemmeren de procesgang en zijn van nadeel. Het is het doel van de onderhavige uitvinding dit nadeel te

10

30

١

10

15

20

25

30

35

vermijden en in een werkwijze te voorzien welke voortdurend uitgevoerd kan worden zonder dat permanente controle en/of vervanging van de leidingen noodzakelijk is.

Dit doel wordt bij een hierboven beschreven werkwijze verwezenlijkt doordat een van die reactanten vanaf de betreffende bron toegevoerd wordt aan een hulpkamer, welke afgesloten is naar die etskamer, waarna die hulpkamer afgesloten wordt naar die bron en geopend naar die etskamer.

Door het gebruik van een hulpkamer is het weliswaar mogelijk dat bij het openen van de uitlaat van de hulpkamer naar de etskamer de andere reactant zoals azijnzuur terugdiffundeert in deze hulpkamer, maar deze reactant is niet in staat terug te diffunderen in het leidingstelsel voor die ene reactant zoals waterstoffluoride. Immers, de hulpkamer is aan die zijde afgesloten. Door het verwijderen voor het volgende proces van beide reactanten uit de hulpkamer (en de etskamer), kan verdere terugdiffusie in de richting van de HFtoevoer uitgesloten worden. Gebleken is dat geen aantasting van de voorliggende leidingen plaatsvindt.

Daardoor is het mogelijk uitsluitend het leidingstelsel vanaf de hulpkamer tot de etskamer uit verhoudingsgewijs kostbare kunststof te vervaardigen, maar het stroomopwaarts liggende deel van het leidingstelsel ten opzichte van de hulpkamer uit goedkoop roestvast staalmateriaal te vervaardigen. Dit geldt in het bijzonder indien een 'mass flow controller' toegepast wordt, welke niet in kunststof verkrijgbaar is.

Terugdiffunderen kan volledig uitgesloten worden indien volgens een voorkeursuitvoering van de uitvinding na behandeling in de etskamer spoelen via de hulpkamer plaatsvindt. Na het sluiten van de uitlaatklep van de hulpkamer kan een verhoogde gasdruk met stikstof of ander inert gas in die hulpkamer aangebracht worden via de inlaatklep en wordt kan de hulpkamer met behulp van deze stikstof gespoeld worden waarbij terugdiffunderen uitgesloten is. Daarbij is het mogelijk de hulpkamer ook bij het spoelen met stikstof ten minste gedurende de eerste fase als sluis te gebruiken, d.w.z. eerst stikstof in de kamer in te laten, de inlaat van de hulpkamer te sluiten en vervolgens de uitlaat naar de etskamer te openen.

Volgens een andere mogelijkheid kunnen zowel de hulpkamer als de etskamer geëvacueerd worden gevolgd door een of meer spoelingen met een inert gas, zoals stikstof. Het is mogelijk de hulp- en etskamer te evacueren, eventueel gevolgd door een of meerdere spoelingen met stikstof.

Hierboven en hieronder wordt de uitvinding als voorbeeld beschreven aan de hand van het met waterstoffluoride en azijnzuur etsen van een halfgeleidersubstraat waarbij met stikstof gespoeld wordt. Begrepen zal worden dat de onderhavige uitvinding toepasbaar is voor het etsen of anderszins behandelen van elk ander substraat met enige andere reactanten, waarbij het noodzakelijk is dat ten minste twee reactanten aanwezig zijn die van twee verschillende bronnen toegevoerd worden en pas op het moment van de reactie gemengd kunnen worden.

10

15

20

25

30

35

Volgens verdere van voordeel zijnde uitvoering van de uitvinding is om de hulpkamer een omloopleiding aanwezig. Daarmee wordt een stabiele stroming van waterstoffluoride al dan niet gemengd met stikstof ingesteld, zodat de hoeveelheid reactant die kortstondig in de hulpkmer ingebracht wordt nauwkeurig tijd-gestuurd gedoseerd kan worden.

Volgens een van voordeel zijnde uitvoering is het mogelijk in de hulpkamer een absorbens voor de andere reactant aan te brengen. Indien deze andere reactant azijnzuur is, zou een dergelijk absorptievolume silicium kunnen omvatten.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op een inrichting voor het uitvoeren van de hierboven beschreven werkwijze. Deze omvat een inrichting voor het etsen van een substraat, omvattende een etskamer voorzien van een inbreng/afvoeropening voor dat substraat, een inbreng/afvoeropening voor reactanten aangesloten op een leidingsysteem voor de gescheiden toevoer van ten minste twee reactanten, waarbij een toevoer een hulpkamer omvat voorzien van een inlaat en uitlaat elk met een afsluiter waarbij de uitlaat met de etskamer verbonden is en de inlaat met de toevoer voor reactant.

Volgens een van voordeel zijnde uitvoering van de uitvinding is de etskamer niet langer zoals in de stand der techniek opgebouwd uit een met kunststof bekleed metaalmateriaal, maar geheel uit kunststof vervaardigd. Dat wil zeggen, de kunststof neemt eveneens de in de etskamer heersende (onder)drukken op. Gebleken is dat door het met kunststof bekleden van staal nog altijd zekere poreusheid bestaat, terwijl afdichting van de verschillende delen een probleem vormt

waardoor op den duur aantasting plaatsvindt. Bovendien is het behandelen van dergelijke beklede staalplaten verhoudingsgewijs kostbaar
en gebleken is dat het uit massieve kunststofdelen vervaardigen
goedkoper is en dergelijke poreusheid vermindert terwijl geen aantasting is waargenomen zodat regelmatige controle van de verschillende delen ook niet noodzakelijk is.

Als voorbeelden van kunststof worden genoemd polyvinylideenfluoride, polypropyleen, perfluoralkoxhy en polytetrafluoretheen. Begrepen moet worden dat toepassing van een dergelijke uit kunststof bestaande kamer niet beperkt is tot combinatie met de hierboven beschreven werkwijze, d.w.z. dat de uitvinding eveneens toepassing van kunststof etskamers omvat in combinatie met de werkwijze en inrichting volgens de stand der techniek, d.w.z. niet voorzien van de hierboven beschreven hulpkamer. Gebleken is dat ook dat bij onderdruk kunststofmateriaal voldoende sterkte heeft en het implosiegevaar niet bestaat. Bovendien is gebleken dat in tegenstelling tot in de stand der techniek bestaande vooroordelen uitgassen met name bij gebruik bij verlaagde druk geen wezenlijk probleem vormt.

10

20

35

Begrepen dient te worden dat de hierboven beschreven toepassing van een etskamer waarbij de kunststof constructief is, d.w.z. de druk draagt, ook in andere systemen gebruikt kan worden zonder toepassing van de hierboven beschreven hulpkamer. Voor een dergelijke toepassing worden uitdrukkelijk rechten gevraagd.

De uitvinding zal hieronder nader aan de hand van een in de 25 tekening afgebeeld uitvoeringsvoorbeeld verduidelijkt worden. Daarbij tonen:

Fig. 1 schematisch het leidingstelsel volgens de uitvinding met daarin opgenomen de etskamer; en

Fig. 2 een voorbeeld van een met de uitvinding te gebruiken 30 etskamer.

In fig. 1 is met 1 een etskamer schematisch weergegeven waarin het te behandelen substraat aangebracht wordt. Deze is voorzien van een aansluiting 2 op verschillende leidingen. Een leiding is aangegeven met 3 en komt uit op drie kleppen 4, 7 en 10. Klep 4 voorziet in de verbinding met een drukschakelaar 5 en een drukmeter 6. Klep 7 is een veiligheidsklep, d.w.z. een overdrukklep welke verbonden is met het afvoersysteem van de inrichting.

Met 9 is een toevoer voor 100% azijnzuur aangegeven.

Azijnzuur is in een glazen fles 9 aanwezig en is met afsluiter 10 verbonden via een smooropening 13.

Etskamer 1 is bovendien verbonden met een klep 11. Deze is weer verbonden met een vacuümpomp 12. Deze kan bijvoorbeeld een vacuüm van 100 mtorr opwekken.

5

10

15

20

Aansluiting 2 is eveneens verbonden met uitlaatklep 16 van een hulpkamer 17. De inlaatklep daarvan is met 15 aangegeven. Deze hulpkamer is voorzien van een omloopleiding 18 waarin een klep 19 aangebracht is en die stroomafwaarts van klep 11 in leiding 14 uitmondt. Bovendien is omloopleiding 18 voorzien van een vertakking waarin een klep 20 en een flowregelaar 21 uit metallisch materiaal aanwezig zijn. Deze flowregelaar 21 is verbonden met een stikstofbron die schematisch met pijl 22 aangegeven is.

De inlaat 15 van de hulpkamer 17 is verbonden met een toevoer van stikstof en waterstoffluoride. De stikstoftoevoer bestaat uit een bron 23 en de waterstoffluoridetoevoer uit een bron 24. Achter deze toevoeren zijn kleppen 25, 27 geschakeld terwijl deze toevoeren met elkaar verbonden kunnen worden via een klep 26. Flowregelaars 28 en 29 uit roestvast staal zijn in de toevoerleidingen aanwezig alsmede kleppen 35 en 36. Bovendien is een drukmeter 37 aanwezig.

In fig. 1 zijn met '=' delen van kunststofmateriaal aangegeven terwijl met '//' delen uit roestvast staal weergegeven zijn.

Voor het kunststofmateriaal kan bijvoorbeeld PFA toegepast worden.

In fig. 2 is een voorbeeld van een etskamer 1 weergegeven. Deze is voorzien van een deurplaat 31 die op niet nader afgebeelde wijze op en neer beweegbaar is om een opening 30 vrij te geven voor het inbrengen van een substraat zoals een halfgeleiderwafer 32 in de richting van pijl 33 en na behandeling daar weer uit te verwijderen.

30 Een afdichtring 38 is aanwezig. Met 39 is een stroomverdeelplaat aangegeven om de uit leiding 2 afkomstige gasstroom gelijkmatig over het halfgeleidersubstraat 32 te verdelen.

De hierboven beschreven inrichting werkt als volgt:

Na het volgens pijl 33 inbrengen van een halfgeleidersubstraat of wafer 32 in etskamer 1 wordt deurplaat 31 gesloten. Bij het gesloten zijn van de afsluiters 7, 10, 15, 19 en 20 wordt pomp 12 bij het geopend zijn van afsluiters 11 en 16 (voor het afpompen van hulpkamer) 11 aangeschakeld. Daardoor wordt een onderdruk in etska-

mer 1 en hulpkamer 17 opgewekt en de waarde kan door het geopend zijn van afsluiter 4 afgelezen worden op drukmeter 5 en elektrisch geregistreerd worden door drukschakelaar 6.

Indien een voldoende onderdruk opgewekt is in etskamer 1 en hulpkamer 17 worden afsluiters 11 en 16 gesloten. Daarna wordt afsluiter 10 geopend en stroomt azijnzuur op nauwkeurig tijd-gestuurde wijze via restrictie 13 in etskamer 2. Door het aanbrengen van deze restrictie is het sturen met tijd mogelijk voor het bereiken van een optimale dosering. Tijdens of vóór het inbrengen van azijnzuur wordt hulpkamer 17 gevuld met waterstoffluoride afkomstig uit bron 24. Voor het vullen van hulpkamer 17 wordt eerst een stabiele waterstoffluoridestroming ingesteld. Dit gebeurt door de waterstoffluoridestroming via omloopleiding 18 bij het geopend zijn van afsluiter 19 naar pomp 12 te laten stromen. Zodra zich een stabiele stroming ingesteld heeft, wordt bij het gesloten zijn van uitlaat 16 inlaat 15 geopend (afsluiter 19 gesloten) en hulpkamer 17 gevuld, waarna inlaat 15 wordt gesloten. Inmiddels is de etskamer voldoende gevuld met azijnzuur en wordt afsluiter 10 gesloten. Afsluiter 4 wordt eveneens gesloten. Daarna wordt afsluiter 16 geopend en doordat de druk in hulpkamer 17 hoger is dan de druk in etskamer 1 zal waterstoffluoride in etskamer 1 bewegen. Mogelijkerwijs vindt een geringe terugdiffusie van azijnzuur in hulpkamer 17 plaats, maar dit materiaal kan niet verder diffunderen. Omdat de hulpkamer uit resistent kunststofmateriaal vervaardigd is, kan geen aantasting van de zich daarin bevindende componenten plaatsvinden.

20

25

30

Nadat het etsen voltooid is, wordt bij geopende uitlaat 16 afsluiter 11 geopend en pomp 12 aangeschakeld en het zich in de etsen hulpkamer bevindende mengsel weggepompt. Eventueel kan door het openen van afsluiter 19 stikstof afkomstig uit bron 23 bijgemengd worden. Daardoor wordt de concentratie agressief medium zo laag, dat aantasting van de pomp en verdere stroomafwaarts liggende delen niet te vrezen valt. Vervolgens worden bij gesloten klep 11 de hulpkamer 17 en etskamer 1 gevuld met stikstof door het openen van inlaat 15 en van uitlaat 16,25,28,35. Door vervolgens inlaat 15 te sluiten en klep 11 te openen kunnen beide ruimten weer geëvacueerd worden. Deze spoelhandeling kan een aantal malen herhaald worden.

Het is mogelijk pomp 12 continu te laten draaien. Tijdens het etsen zal dan geen gas door deze pomp 12 bewegen, waardoor mogelij-

kerwijs het bezwaar optreedt dat olie terugdiffundeert. Om dit te voorkomen wordt afsluiter 20 geopend en een via flowregelaar 21 gestuurde hoeveelheid stikstof afkomstig uit bron 22 door pomp 12 afgevoerd.

Begrepen zal worden dat met behulp van de flowkleppen flowregelaars 28 en 29 nauwkeurige dosering van zowel stikstof als waterstoffluoride plaats kan vinden.

Als voorbeeld kunnen enkele waarden bij de hierboven beschreven werkwijze genoemd worden. Indien de etskamer een volume heeft van 1 liter, kan de hulpkamer een volume van ongeveer 30 cm³ hebben. Na het toevoeren van azijnzuur in de etskamer 1 is de druk ongeveer 500 à 1000 Pa. Azijnzuur kan bijvoorbeeld 5 sec. toegevoerd worden om in de juiste dosering te voorzien.

Hoewel de uitvinding aan de hand van een voorkeursuitvoering beschreven is, zijn talrijke varianten mogelijk. Zo is het mogelijk een verdere hulpkamer geschakeld achter de eerste hulpkamer aan te brengen. Eveneens is het mogelijk in de hulpkamer 17 een absorberend volume in te brengen. Dit absorberende volume is in staat de kleine hoeveelheid INIT die terugdiffundeert via uitlaat 16 te absorberen en zo verdere diffusie na het sluiten van hulpkamer 17 door inlaat 15 te voorkomen. Een dergelijk absorberend volume kan bestaan uit een deel siliciummateriaal. Zo is het mogelijk het proces uit te voeren met een waterige oplossing van HF. Indien bijvoorbeeld een aziotropisch mengsel van 39% HF in water toegepast wordt, heeft de damp dezelfde samenstelling als de vloeistof en blijft de samenstelling van de vloeistof in de loop van de tijd constant. Dosering van deze damp is vergelijkbaar met de dosering van azijnzuur en hoeft niet meer via een hierboven beschreven flowregelaar plaats te vinden, maar kan via een restrictie verwezenlijkt worden en/of op tijd en/of druk geregeld worden. Bij een dergelijke uitvoering dient de hulpkamer een groter volume te hebben omdat de maximale dampdruk wezenlijk lager is dan van anhydrous HF. In een dergelijk geval dienen alle leidingen uit kunststof vervaardigd te worden omdat een dergelijk H20/HF mengsel veel corrosiever is dan HF zonder de aanwezigheid van water. De hulpkamer is dan van belang om menging van twee reagens te voorkomen en de samenstelling constant te houden.

Deze en verdere wijzigingen liggen voor de hand voor degenen bekwaam in de stand der techniek na het lezen van bovenstaande bin-



10

15

20

25

30

nen het bereik van de bijgaande conclusies.

Conclusies

15

25

- 1. Werkwijze voor het etsen van een substraat, omvattende het in een etskamer plaatsen van dat substraat, het in die etskamer inbrengen van een eerste reactant en/of katalysator afkomstig uit een eerste bron, het inbrengen van een tweede reactant en/of katalysator afkomstig uit een tweede bron, het na het etsen spoelen van die etskamer en verwijderen van dat substraat, met het kenmerk, dat een van die reactanten en/of katalysator vanaf de betreffende bron toegevoerd wordt aan een hulpkamer, welke afgesloten is naar die etskamer, waarna die hulpkamer afgesloten wordt naar die bron en geopend naar die etskamer.
- 2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij na de behandeling van dat substraat spoeling van die etskamer via die hulpkamer wordt uitgevoerd.
- 3. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de toevoer van die andere reactant en/of andere katalysator aan die kamer bij het verbinden van die hulpkamer met die etskamer afgesloten wordt.
- 4. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij die ene reactant HF en die andere reactant azijnzuur omvat.
 - 5. Inrichting voor het etsen van een substraat (32), omvattende een etskamer (1) voorzien van een inbreng/afvoeropening (30) voor dat substraat, een inbreng/afvoeropening (2) voor reactanten en/of katalysator aangesloten op een leidingsysteem voor de gescheiden toevoer van ten minste twee reactanten en/of katalysator, waarbij een toevoer een hulpkamer (17) omvat voorzien van een inlaat en uitlaat elk met een afsluiter (15, 16) waarbij de uitlaat met de etskamer verbonden is en de inlaat met de toevoer voor reactant en/of katalysator.
 - 6. Inrichting volgens conclusie 6, waarbij een omloopleiding (18) voor die hulpkamer aanwezig is.
 - 7. Inrichting volgens conclusie 6 of 7, waarbij die etskamer verbonden is met een vacuümpomp (12).
- 8. Inrichting volgens een van de conclusies 6-8, waarbij in de toevoer van die andere reactant en/of andere katalysator een klep (10) is aangebracht.
 - 9. Inrichting volgens een van de conclusies 6-9, waarbij die

etskamer een de onderdruk van die etskamer opnemende uitsluitend uit kunststof bestaande constructie omvat.

11. Inrichting volgens conclusie 10, waarbij die kunststofconstructie polyvinylideendifluoride omvat.

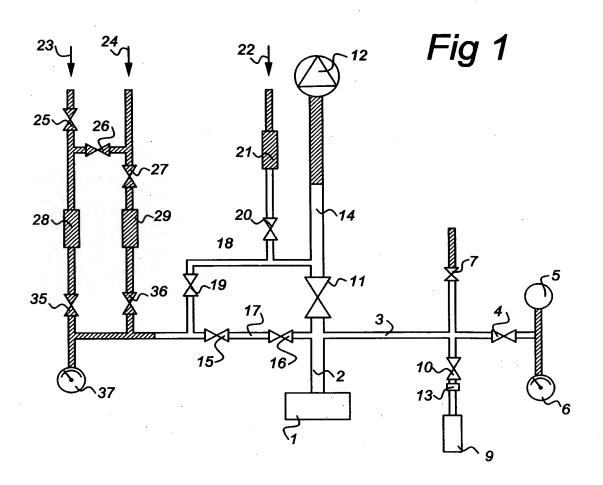


Fig 2

